

PCT/JP2004/000401

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 8月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-302243

[ST. 10/C]:

[JP2003-302243]

REC'D 05 MAR 2004

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

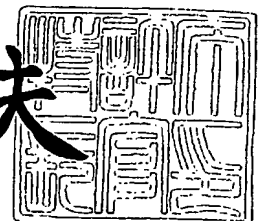
株式会社クラレ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3011664

【書類名】 特許願
【整理番号】 K02465HPY0
【提出日】 平成15年 8月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 59/58
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内
 【氏名】 石野 博重
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内
 【氏名】 岩崎 秀治
【特許出願人】
 【識別番号】 000001085
 【氏名又は名称】 株式会社クラレ
 【代表者】 和久井 康明
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 11847
 【出願日】 平成15年 1月21日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008198
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

パラジウム化合物、一般式 (I)

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換基されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるイソシアニド類および一般式 (II)

【化 2】



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表し、 R^2 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、nはMがアルカリ金属またはオニウムを表す場合は1を表し、Mがアルカリ土類金属を表す場合は2を表す。)

で示される塩基からなる組成物。

【請求項 2】

共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させてエーテル類を製造するに際し、触媒として請求項 1 に記載の組成物を使用することを特徴とするエーテル類の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】エーテル類の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させてエーテル類を製造する方法および該方法に使用する触媒機能を有する組成物に関する。本発明により製造されるエーテル類は、各種ポリマー原料、香料などの中間体として有用である。

【背景技術】

【0002】

共役ジエン化合物のテロメリ化反応（テロメリゼーション）とは、共役ジエン化合物が求核性反応剤を取り込むことによりオリゴメリ化する反応である。例えば、2分子のブタジエンが1分子の酢酸などの活性水素化合物と反応して1-アセトキシ-2, 7-オクタジエンなどの生成物を生じる反応が挙げられる【例えば、非特許文献1の（1）参照】。

【0003】

パラジウム錯体、特に、ホスフィンが配位したパラジウム錯体（以下、これをホスフィン配位パラジウム錯体と称する）が共役ジエン化合物のテロメリゼーション触媒として優れた活性を示すことが知られている【例えば、非特許文献1の（2）参照】。しかしながら、テロメリ化反応を工業的に行うに際し、触媒としてホスフィン配位パラジウム錯体を用いた場合には次のような問題がある。（1）ホスフィン配位パラジウム錯体は熱安定性が悪く、テロメリゼーション生成物と触媒成分とを蒸発分離させる場合、その工程で該錯体が分解してパラジウム金属が析出する。このため、触媒の再使用が難しく、しかも析出した金属は配管の閉塞などの問題をもたらす。（2）ホスフィン配位パラジウム錯体の熱安定性を保つには、反応液中にパラジウム1原子当り過剰量のホスフィンが存在させる必要があり、一方、過剰量のホスフィンの存在はホスフィン配位パラジウム錯体の安定性を高めることになるが、触媒としての活性を低下させることになる。さらに過剰量のホスフィンの酸化によるホスフィンオキシド生成に伴うホスフィンの濃度低下、触媒活性の低下などの問題がある。以上のような観点から、ホスフィンに替わる配位子として、パラジウムなどの金属への配位能力を有し、かつテロメリ化反応活性を示す化合物が求められている。

【0004】

非ホスフィン系の配位子であるイソシアニド類とニッケル化合物からなる触媒系の存在下に、炭素数4～6の共役ジエン化合物とモノアルコールをテロメリ化させて不飽和エーテルを製造する方法が報告されている（例えば、特許文献1参照）。その実施例では、1, 3-ブタジエンとメタノールのテロメリ化反応が、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケルとシクロヘキシルイソシアニドからなる触媒系【1, 3-ブタジエンに対して0.001～0.01当量のビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケルを使用】の存在下に行われており、1-メトキシ-2, 7-オクタジエンと3-メトキシ-1, 7-オクタジエンが9:1の割合（重量比）で得られている。

【0005】

また、非ホスフィン系の配位子として含窒素複素環式カルベンを用いたパラジウム系触媒によるテロメリ化反応が報告されている（例えば、特許文献2および非特許文献2参照）。含窒素複素環式カルベンは電子供与性が高く、金属と強固に結合する性質を有し、該含窒素複素環式カルベンが配位した金属の電子密度は顕著に上昇する。したがって、含窒素複素環式カルベンが配位してなるパラジウム錯体は熱安定性に優れ、酸化的付加反応などに優れた触媒活性を示す。かかるパラジウム錯体は、アリアルクロリドを用いた溝呂木-ヘック（H e c k）反応、鈴木-宮浦カップリング反応などのカップリング反応の触媒として用いられることが知られている（例えば、非特許文献3および非特許文献4参照）。該錯体を1, 3-ブタジエンとメタノールのテロメリゼーションに触媒として使用した場合、ホスフィン配位パラジウム錯体に比べ、生産性（TON）、メタノール付加生成物の末端位置選択率およびテロメリ化選択率において優れることが報告されている【例えば

、非特許文献2の(1)および非特許文献5参照]。

【0006】

【特許文献1】米国特許第3670029号明細書(第2頁)

【特許文献2】ドイツ公開特許第10128144号公報(第2~5頁)

【非特許文献1】辻二郎著「パラジウム リエーゼンツ アンド キャタリスツ (Palladium Reagents and Catalysts)」, ジョン ウィレー アンド サンズ (John Wiley & Sons) 出版、1995年、(1)第429~430頁および(2)第423~441頁

【非特許文献2】アンゲバンテ ケミー インターナショナル エディション (Angew. Chem. Int. Ed.), 2002年、第41巻、(1)第986~988頁および(2)第1291頁

【非特許文献3】プラチナ メタルズ レビュー (Platinum Metals Rev.), 2002年、第46巻、第50~59頁

【非特許文献4】アドバンシーズ イン オルガノメタリック ケミストリー (Advances in Organometallic Chemistry), 2002年、第48巻、第42~47頁

【非特許文献5】ジャーナル オブ モレキュラー キャタリシス A:ケミカル (Journal of Molecular Catalysis A:Chemical), 2002年、第185巻、第105~109頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

共役ジエン化合物とアルコールのテロメリゼーションにおいて、ニッケル化合物とイソシアニド類からなる触媒系を用いる場合、アルコール付加生成物の末端位置選択率は高くとも90%程度であり、実質的な1位置換エーテルの収率が低いのみならず、触媒活性が低い触媒を多量に必要とし、工業的な具現性に欠ける。

【0008】

含窒素複素環式カルベンが配位したパラジウム錯体を用いたテロメリゼーションでは、前述のように含窒素複素環式カルベンの電子供与性により2分子の共役ジエン化合物の酸化的カップリング反応は速くなるが、その反面、還元的脱離反応が遅くなるため、反応効率を高めるには、含窒素複素環式カルベンが配位したパラジウム錯体に対して大過剰の塩基を加える必要がある。そのため、含窒素複素環式カルベンが配位したパラジウム錯体の安定性を維持することが難しいという問題がある。さらに、かかるテロメリゼーションを工業的に実施し、触媒の循環再使用時を想定した場合、触媒活性の低下のみならず、反応装置の腐食、塩基析出による配管の閉塞など重大な問題を引起こすことになる。また、配位子として使用する含窒素複素環式カルベンを別途合成するにあたり複数の工程を経るため高価とならざるを得ないため、配位子の価格が高いという問題点もある。

【0009】

本発明の目的は、共役ジエン化合物とアルコール類とのテロメリ化反応に使用される、高い触媒活性を発現し、かつ高い末端位置選択性(直鎖選択性)をもってアルコール付加生成物を与える組成物を安価に提供することにある。

本発明の他の目的は、共役ジエン化合物とアルコール類とを上記の組成物を用いてテロメリ化反応させることにより工業的に有利にエーテル類を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、パラジウム化合物、一般式(I)

【0011】

【化1】



【0012】

(式中、 R^1 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換基されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるイソシアニド類 [以下、これをイソシアニド類 (I) と称する] および一般式 (II)

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表し、 R^2 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、nはMがアルカリ金属またはオニウムを表す場合は1を表し、Mがアルカリ土類金属を表す場合は2を表す。)

で示される塩基 [以下、これを塩基 (II) と称する] からなる組成物である。

【0015】

本発明は、共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させてエーテル類を製造するに際し、触媒として上記の組成物を使用することを特徴とするエーテル類の製造方法である。

【発明の効果】

【0016】

本発明の組成物は、安価に提供され、かつ共役ジエン化合物とアルコール類とのテロメリ化反応において高い触媒活性を発現し、かつ高い直鎖選択性をもってアルコール付加生成物を与える。

本発明の方法により、共役ジエン化合物とアルコール類から工業的に有利にエーテル類を製造することができる。また、本発明の方法によれば、直鎖状エーテル類を工業的に有利に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

パラジウム化合物としては、例えば、ギ酸パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、炭酸パラジウム、硫酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム酸ナトリウム、塩化パラジウム酸カリウム、パラジウムアセチルアセトナート、ビス(ベンゾニトリル)パラジウムジクロリド、ビス(トープチルイソシアニド)パラジウムジクロリド、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム、ビス(1,5-シクロオクタジエン)パラジウムなどが挙げられる。

【0018】

イソシアニド類 (I) は、イソニトリルまたはカルビルアミンとも称され、対応するアミンから容易にかつ安価に製造される。

【0019】

イソシアニド類 (I) を表す一般式 (I) において、 R^1 が表すアルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソ

プロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、炭素数2~8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

【0020】

R¹ が表すアリール基としては、炭素数6~20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7~20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1~8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2~8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ビフェニレン基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6~20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などの炭素数7~20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

【0021】

イソシアニド類 (I) の代表例として、メチルイソシアニド、エチルイソシアニド、n-プロピルイソシアニド、イソプロピルイソシアニド、t-ブチルイソシアニド、n-ペンチルイソシアニド、シクロヘキシルイソシアニド、n-ヘプチルイソシアニド、n-オクチルイソシアニド、1,1,3,3-テトラメチルブチルイソシアニド、ベンジルイソシアニド、フェニルイソシアニド、p-トリルイソシアニド、m-トリルイソシアニド、o-トリルイソシアニド、2,6-ジメチルフェニルイソシアニド、メシチルイソシアニドなどが挙げられる。

【0022】

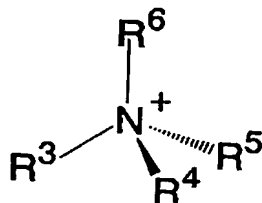
塩基 (II) を表す一般式 (II) において、Mが表すアルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としては、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。Mが表すオニウムとしては、例えばアンモニウム、スルホニウム、ホスホニウム、オキシニウムなどが挙げられる。

【0023】

上記のアンモニウムとしては、下記の一般式 (III)

【0024】

【化 3】



(III)

【0025】

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

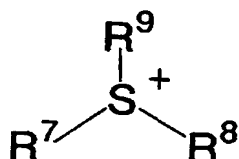
で示されるアンモニウムが好ましい。

【0026】

上記のスルホニウムとしては、下記の一般式 (IV)

【0027】

【化 4】



(IV)

【0028】

(式中、 R^7 、 R^8 および R^9 はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

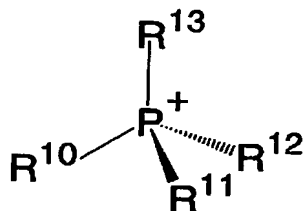
で示されるスルホニウムが好ましい。

【0029】

上記のホスホニウムとしては、下記の一般式 (V)

【0030】

【化 5】



(V)

【0031】

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

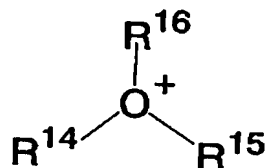
で示されるホスホニウムが好ましい。

【0032】

上記のオキシニウムとしては、下記の一般式 (VI)

【0033】

【化6】



(VI)

【0034】

(式中、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラールキル基を表す。)
で示されるオキソニウムが好ましい。

【0035】

上記の一般式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} が表すアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ケト基；カルボキシ基などが挙げられる。

【0036】

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラールキル基としては、炭素数7～20のアラールキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ビフェニレン基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などの炭素数7～20のアラールキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ケト基；カルボキシ基などが挙げられる。

【0037】

アンモニウムの代表例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウ

ム、テトラ- n -プロピルアンモニウム、トリイソプロピルアンモニウム、テトラ- n -ブチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウムなどが挙げられる。

【0038】

スルホニウムの代表例としては、トリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、トリ- n -プロピルスルホニウム、トリイソプロピルスルホニウムなどが挙げられる。

【0039】

ホスホニウムの代表例としては、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラ- n -プロピルホスホニウム、トリイソプロピルホスホニウムイオン、テトラ- n -ブチルホスホニウム、ベンジルトリメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムなどが挙げられる。

【0040】

オキシニウムの代表例としては、トリメチルオキシニウム、トリエチルオキシニウム、トリ- n -プロピルオキシニウム、トリイソプロピルオキシニウムなどが挙げられる。

【0041】

塩基 (I I) を表す一般式 (I I) において、 R^2 が表すアルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、炭素数2~8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ケト基；カルボキシ基などが挙げられる。

【0042】

R^2 が表すアリール基としては、炭素数6~20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7~20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1~8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2~8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ビフェニレン基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6~20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などの炭素数7~20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ケト基；カルボキシ基などが挙げられる。

【0043】

塩基 (I I) としては、例えば、水酸化リチウム、リチウムメトキシド、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウム i -プロポキシド、ナトリウム s -ブトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウムベンジルオキシド、水酸化カリウム、カリウムメ

トキシド、カリウムエトキシド、カリウムi-プロポキシド、カリウムs-ブトキシド、カリウムt-ブトキシド、カリウムフェノキシド、カリウムベンジルオキシド、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムメトキシド、テトラメチルアンモニウムフェノキシド、テトラメチルアンモニウムベンジルオキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、トリメチルオキシニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

【0044】

本発明の組成物は、上記のとおり、パラジウム化合物、イソシアニド類(I)および塩基(II)からなり、テロメリ化反応系において優れた触媒活性を発現する。イソシアニド類(I)の組成割合は、パラジウム化合物に対して0.1~100当量の範囲であるのが好ましく、1~50当量の範囲であるのがより好ましい。塩基(II)の組成割合は、パラジウム化合物に対して0.1~100000当量の範囲であるのが好ましく、1~10000当量の範囲であるのがより好ましい。

【0045】

本発明においてテロメリ化反応に供される共役ジエン化合物としては、例えば1,3-ブタジエンおよびその2-および/または3-置換誘導体またはそれらの混合物が挙げられる。2位または3位の置換基としては、アルキル基またはハロゲン原子が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基などの炭素数1~20のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

【0046】

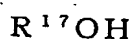
共役ジエン化合物の代表例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3,7-オクタトリエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロオクタジエンなどが挙げられる。

【0047】

本発明において使用されるアルコール類は、下記の一般式(VII)

【0048】

【化7】



(VII)

【0049】

(式中、 R^{17} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラール基を表す。)
で示される。

【0050】

上記一般式中、 R^{17} が表すアルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、炭素数2~8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子とし

ては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ケト基；カルボキシ基などが挙げられる。

【0051】

R¹⁷ が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ビフェニレン基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などの炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ケト基；カルボキシ基などが挙げられる。

【0052】

アルコール類の代表例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、イソアミルアルコール、シクロペンタノール、ヘキサノール、2-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられる。

【0053】

本発明におけるテロメリ化反応は、パラジウム化合物、イソシアニド類(I)および塩基(II)を原料のアルコール類中で混合することにより触媒活性種を形成させた後、原料の共役ジエン化合物を加えて行う。

【0054】

パラジウム化合物の使用量は、共役ジエン化合物に対して0.0000001～0.001当量の範囲であるのが好ましく、0.000001～0.0001当量の範囲であるのがより好ましい。イソシアニド類(I)の使用量は、パラジウム化合物に対して0.1～100当量の範囲であるのが好ましく、1～50当量の範囲であるのがより好ましい。塩基(II)の使用量は、パラジウム化合物に対して0.1～100000当量の範囲であるのが好ましく、1～10000当量の範囲であるのがより好ましい。アルコール類の使用量は、共役ジエン化合物に対して0.1～10当量の範囲であるのが好ましく、0.5～5当量の範囲であるのがより好ましい。

【0055】

本発明におけるテロメリ化反応系には、反応を阻害しない限りにおいて、溶媒を存在させることができる。溶媒としては、例えば、ブタン、イソブタン、プテン、イソプテン、

ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類；ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫黄化合物類；テトラヒドロフラン、ジベンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ヘキシルベンチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジ(p-トリル)エーテル、ジ(m-トリル)エーテル、ジ(o-トリル)エーテル、ジ(2, 3-ジメチルフェニル)エーテル、ジ(2, 6-ジメチルフェニル)エーテル、ジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エーテル、(2-クロロエチル)フェニルエーテル、(2-ブromoエチル)フェニルエーテル、1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 2, 3-トリメトキシベンゼン、3, 4, 5-トリメトキシトルエン、1-メトキシナフタレン、2-メトキシナフタレン、1, 2-ジメトキシナフタレン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジn-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(平均分子量400)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(平均分子量2000)、ポリエチレングリコールジエチルエーテル(平均分子量400)、ポリエチレングリコールジビニルエーテル(平均分子量240)、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6などのエーテル化合物；ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、プロピオンアミド、N-(1-シクロヘキセニル)ホルムアミド、N-(2-ピリジル)ホルムアミド、N-(3-メチル-2-ピリジル)ホルムアミド、N-メチル-N-(2-ピリジル)ホルムアミド、N-(3-メトキシプロピル)ホルムアミド、ジフェニルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、1-エチル-2-ピロリジノンなどのアミド類などが挙げられる。これらの溶媒は単独で、または2種以上を混合して用いてもよい。溶媒の使用量は特に制限はないが、共役ジエン化合物に対して0.001~1000当量の範囲であるのが好ましい。

【0056】

反応温度は0~150℃の範囲であるのが好ましく、20~110℃の範囲であるのがより好ましい。反応温度が低い場合には反応時間が長くなり、また高い場合には副生物が増える。反応圧力は特に制限はなく、常圧から加圧の範囲で実施可能であるが、通常、反応温度に応じて生じる圧力下で反応は行われる。

【0057】

本発明はバッチ式または連続式のいずれでも行うことができる。連続式の場合には、ピストンフロー型反応器または完全混合槽型反応器のいずれでも行うことができ、またこれらを組み合わせて行うこともできる。

【0058】

反応終了後、得られた反応混合物からのテロメリ化反応生成物の分離は通常の方法で行うことができる。例えば、溶媒や未反応原料を蒸留分離した後、必要に応じて、その残渣を蒸留、再結晶、再沈殿またはカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的生成物を得る。これらの分離方法は単独で行っても組み合わせて行ってもよい。上記の精製操作に加えて、必要に応じて、触媒の分離操作を行う。触媒の分離方法としては、蒸発法、薄膜蒸発法、層分離法、抽出法、吸着法などが採用される。これらの方法は単独で行っても組み合わせて行ってもよい。

【実施例】

【0059】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。実施例および比較例において、TOF、直鎖選択率、テロメリ化選択率は以

下のように定義される。収率は%で表す。

【0060】

TOF = $\left[\frac{\{(1\text{-メトキシ-}2, 7\text{-オクタジエンの収率}) + (3\text{-メトキシ-}1, 7\text{-オクタジエンの収率}) + (1, 3, 7\text{-オクタトリエンの収率}) + (4\text{-ビニルシクロヘキセンの収率})\}}{100} \right] \times 100, 000$ (反応前の1, 3-ブタジエンとパラジウム化合物のモル比) / 2 (時間)

直鎖選択率 = $\left[\frac{(1\text{-メトキシ-}2, 7\text{-オクタジエンの収率})}{\{(1\text{-メトキシ-}2, 7\text{-オクタジエンの収率}) + (3\text{-メトキシ-}1, 7\text{-オクタジエンの収率})\}} \right] \times 100$

テロメリ化選択率 = $\left[\frac{\{(1\text{-メトキシ-}2, 7\text{-オクタジエンの収率}) + (3\text{-メトキシ-}1, 7\text{-オクタジエンの収率})\}}{\{(1\text{-メトキシ-}2, 7\text{-オクタジエンの収率}) + (3\text{-メトキシ-}1, 7\text{-オクタジエンの収率}) + (1, 3, 7\text{-オクタトリエンの収率}) + (4\text{-ビニルシクロヘキセンの収率})\}} \right] \times 100$

【0061】

実施例1

内容積100mLのオートクレーブに、アルゴン雰囲気下、室温で、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム2.0mg(3.5マイクロモル)、メタノール30mL(0.74モル)、t-ブチルイソシアニド1.2mg(14マイクロモル)、カリウムメトキシド24.5mg(0.35ミリモル)および内標準の1, 2, 4-トリメチルベンゼン1.0gを順に加えた。1, 3-ブタジエン30mL(0.35モル)をフィードした後、80℃に昇温した。得られた反応液をガスクロマトグラフィー(株式会社島津製作所製、GC-14B型)により分析した結果を表1に示した。

【0062】

実施例2

実施例1において、t-ブチルイソシアニドの代わりに1, 1-ジメチルプロピルイソシアニドを1.4mg(14マイクロモル)を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)により分析した結果を表1に示した。

【0063】

実施例3

実施例1において、t-ブチルイソシアニドの代わりに1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイソシアニドを1.9mg(14マイクロモル)を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)により分析した結果を表1に示した。

【0064】

実施例4

実施例1において、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウムの代わりに酢酸パラジウムを0.79mg(3.5マイクロモル)を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)により分析した結果を表1に示した。

【0065】

比較例1

内容積100mLのオートクレーブに、アルゴン雰囲気下、室温で、ニッケルアセチルアセトナート0.9mg(3.5マイクロモル)、メタノール30mL(0.74モル)、t-ブチルイソシアニド1.2mg(14マイクロモル)、カリウムメトキシド24.5mg(0.35ミリモル)および内標準の1, 2, 4-トリメチルベンゼン1.0gを順に加えた。1, 3-ブタジエン30mL(0.35モル)をフィードした後、80℃に昇温した。得られた反応液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)により分析した結果を表1に示した。

【0066】

【表 1】

実施例	直鎖選択率 (%)	テロメリ化選択率 (%)	TOF (h ⁻¹)
実施例 1	98	98	40,000
実施例 2	97	98	41,000
実施例 3	97	98	43,000
実施例 4	98	98	41,000
比較例 1	89	90	1,000

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の組成物は、共役ジエン化合物とアルコール類とのテロメリ化反応における触媒として有用である。

本発明の方法は、共役ジエン化合物とアルコール類から工業的に有利にエーテル類を製造する際に採用される。

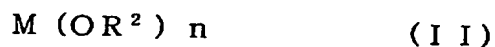
【書類名】要約書

【要約】

【課題】共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させることにより、工業的に有利にエーテル類を製造すること。

【解決手段】共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させてエーテル類を製造するに際し、触媒としてパラジウム化合物、一般式 (I) で示されるイソシアニド類および一般式 (II) で示される塩基からなる組成物を使用することを特徴とするエーテル類の製造方法。

【化1】



(式中、各記号は明細書中で定義したとおりである。)

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-302243
受付番号	50301410288
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月 1日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000001085
【住所又は居所】	岡山県倉敷市酒津1621番地
【氏名又は名称】	株式会社クラレ

特願 2003-302243

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000001085]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住所

岡山県倉敷市酒津1621番地

氏名

株式会社クラレ